

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 février 2005 (24.02.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/017010 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08J 11/08,
3/16 // C08L 27:06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2004/051480

(22) Date de dépôt international : 14 juillet 2004 (14.07.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/08690 15 juillet 2003 (15.07.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du
Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FASSIAU,
Eric [BE/BE]; Avenue de Versailles, 236, B-1120 Brux-
elles (BE). GEETS, Denis [BE/BE]; Avenue des Bégonias,
24, B-1950 Kraainem (BE).

(74) Mandataires : JACQUES, Philippe etc.; SOLVAY (So-
ciété Anonyme), Intellectual Property Department, Rue de
Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation
suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING A POLYMER IN SOLUTION

(54) Titre : PROCEDE DE RECUPERATION D'UN POLYMER EN SOLUTION

(57) Abstract: The invention relates to a method for recovering at least one polymer in solution in a solvent by means of precipi-
tation using a non-solvent liquid. According to said method, the precipitation takes place in a precipitation medium containing two
dispersants, one of said dispersants [dispersant (I)] having a higher affinity for the non-solvent and the other [dispersant (II)] having
a higher affinity for the solvent.

(57) Abrégé : Procédé de récupération d'au moins un polymère en solution dans un solvant par précipitation au moyen d'un fluide
non solvant, selon lequel la précipitation a lieu dans un milieu de précipitation comprenant deux agents dispersants dont un [agent
dispersant (I)] a une affinité plus grande pour le non solvant et l'autre [agent dispersant (II)], une affinité plus grande pour le solvant.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2005/017010 A1

- 1 -

Procédé de récupération d'un polymère en solution

La présente invention concerne un procédé de récupération d'un polymère en solution.

Les polymères sont abondamment utilisés sous des formes diverses, principalement à l'état solide. Toutefois, il arrive souvent qu'à un moment donné de leur existence, ils soient en solution dans un solvant dont il faut alors les extraire. On est par exemple confronté à des solutions de polymère à la fin de certains procédés de polymérisation (dits "en solution"), au cours de certains procédés de recyclage, lors du nettoyage de certaines installations de fabrication d'objets ou de peintures à base de polymères... La récupération de ces polymères en solution se fait généralement par précipitation avec un non solvant. En vue d'obtenir un polymère sous une forme finement divisée et avec une granulométrie aussi fine et régulière que possible, il est connu d'effectuer ladite précipitation en présence d'un agent dispersant.

Ainsi, la demande de brevet WO 01/70865 au nom de SOLVAY décrit un procédé de recyclage d'une matière plastique par mise en solution et précipitation en présence d'un agent dispersant qui est un agent tensioactif tel que la bentonite, l'alcool polyvinylique, les éthers de cellulose...

Toutefois, la demanderesse a constaté que certains de ces agents avaient une influence négative sur le PSA (poids spécifique apparent) des particules de polymère obtenues et leur conféraient en fait un caractère poreux. En outre, l'effet de certains de ces agents peut être fortement réduit en présence de plastifiant. La demanderesse a alors trouvé que, de manière surprenante, le fait de recourir à au moins deux agents dispersants ayant un degré d'affinité (c.à.d. une solubilité et/ou une miscibilité) différent vis-à-vis du non solvant et du solvant permettait d'atténuer ces phénomènes et d'obtenir des particules présentant un rapport PSA/taille élevé. Un autre avantage surprenant du recours à un système binaire d'agents dispersants est qu'il permet de traiter des solutions plus concentrées en polymère et également, de réduire les quantités (débits) de non solvant à ajouter pour éviter l'agglomération des particules de polymère précipité.

La présente invention concerne dès lors un procédé de récupération d'au moins un polymère en solution dans un solvant par précipitation au moyen d'un fluide non solvant, selon lequel la précipitation a lieu dans un milieu de

IAP20 Rec'd PCT/PTO 13 JAN 2006

- 2 -

précipitation comprenant deux agents dispersants dont un (agent dispersant (I)) a une affinité plus grande pour le non solvant et l'autre (agent dispersant (II)), une affinité plus grande pour le solvant.

- Le polymère dont la récupération est visée par le procédé selon la présente invention peut être de toute nature. Il peut s'agir d'une résine thermoplastique ou d'un élastomère, mais en tout cas d'une résine que l'on peut dissoudre dans un solvant et qui donc, n'est pas ou peu réticulée. Il peut s'agir d'une résine non usagée (ou vierge), qui n'a subi aucune mise en forme par fusion excepté une éventuelle granulation, ou d'une résine usagée (déchets de production ou résine recyclée). Il peut s'agir d'un polymère apolaire, tel qu'une polyoléfine et un particulier, un polymère de l'éthylène (PE) ou du propylène (PP). Il peut également s'agir d'un polymère polaire tel qu'un polymère halogénée et en particulier, un polymère du chlorure de vinyle (PVC), du chlorure de vinylidène (PVDC), du fluorure de vinylidène (PVDF) ... ; ou d'EVOH (copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique). Il peut également s'agir d'un mélange d'au moins deux tels polymères de même nature ou de nature différente. De bons résultats ont été obtenus avec les polymères polaires, halogénés en particulier et tout particulièrement, avec le PVC. Par PVC, on entend désigner tout homo- ou copolymère contenant au moins 50% en poids de chlorure de vinyle.
- Le polymère qui a été dissous dans le solvant peut contenir un ou plusieurs additifs usuels tels que plastifiant(s), stabilisant(s), charge(s), pigment(s)... On appelle généralement « compound » de type de mélange à base de polymère(s) et d'additif(s). Un avantage du procédé selon l'invention est qu'il permet de récupérer ces additifs c.à.d. de les co-précipiter avec le polymère. Ainsi par exemple, dans le cas où le polymère est le PVC, il peut s'agir de PVC « souple » c.à.d. contenant un ou plusieurs plastifiants généralement à raison de 75% ou moins, voire 70% ou moins, voire même 65% ou moins. Les plastifiants du PVC sont en général des esters organiques tels que les phtalates, adipates, trimellitates..., les phtalates et en particulier, le DOP (di-octyl-phtalate), étant les plus utilisés. Le procédé selon l'invention donne de bons résultats dans le cas des polymères (et en particulier, du PVC) plastifiés.

- Le solvant (substance capable de dissoudre le polymère) est de préférence choisi parmi les liquides ayant un paramètre de solubilité (dont une définition et des valeurs expérimentales figurent dans "Properties of Polymers", D.W. Van Krevelen, Edition de 1990, pp.200-202, ainsi que dans "Polymer Handbook", J. Brandrup and E.H. Immergut, Editors, Second Edition, p.IV-337 à

- 3 -

IV-359) voisin de celui du polymère à dissoudre et/ou présentant des interactions fortes avec celui-ci (liens hydrogènes par exemple). Le terme « voisin » équivaut généralement à « ne s'écartant pas de plus de 6 unités ». Il s'agit en général d'un solvant organique, de préférence polaire tel que la MEK (méthyl éthyl cétone),
5 qui donne de bons résultats avec de nombreux polymères et en particulier, avec les polymères halogénés tels que le PVC. Quant au non solvant, il est de préférence choisi comme ayant un paramètre de solubilité différent de celui du polymère à dissoudre et ne présentant pas d'interactions fortes avec ceux-ci. Le terme « différent » équivaut généralement à s'écartant de plus de 6 unités. Il est
10 entendu que par solvant et non solvant, on entend aussi bien des substances simples que des mélanges de substances. Les liquides inorganiques sont des non solvants qui conviennent bien, l'eau étant généralement le non solvant préféré (dans le cas des polymères non hydrosolubles bien évidemment) compte tenu des préoccupations environnementales et économiques généralement impliquées
15 dans les procédés industriels. En outre, l'eau présente l'avantage de constituer un azéotrope avec certains solvants polaires tels que la MEK ce qui permet de faciliter l'élimination du solvant par distillation azéotropique.

Les solutions que l'on peut traiter par le procédé selon la présente invention ont une concentration en polymère telle que leur viscosité ne perturbe pas le bon
20 déroulement du procédé (il faut notamment que le non solvant puisse progressivement être mélangé et/ou dispersé dans le milieu de précipitation pour que les deux puissent interagir et que la précipitation puisse effectivement avoir lieu). La présence des agents dispersants dans le milieu de précipitation permet généralement de travailler avec des solutions plus concentrées en polymère (ou de
25 manière plus générale : en compound). Ainsi, on peut travailler avec des teneurs en polymère (compound) supérieures ou égales à 100 g par litre de solvant, voire à 200 g/l et parfois même, à 300 g/l. Toutefois, cette teneur ne dépasse généralement pas 500 g/l, voire 400 g/l.

Selon l'invention, on ajoute à la solution de polymère, un fluide non
30 solvant en une quantité suffisante pour provoquer la précipitation complète du polymère sous forme de particules. Il n'est pas nuisible que le non solvant injecté contienne éventuellement une concentration minoritaire (en poids) de solvant ; ceci est intéressant dans la mesure où (comme il sera exposé ci-après pour les procédés de recyclage notamment), une éventuelle étape ultérieure du procédé
35 peut précisément fournir une telle source de non solvant, que l'on peut ainsi réutiliser sans épuration particulière.

- 4 -

Dans le procédé selon l'invention, la morphologie des particules de polymère obtenues sera également fonction des conditions d'ajout du non solvant : vitesse (débit) d'ajout, agitation, pression, température... Un moyen permettant de réduire la taille des particules de polymère est d'ajouter le non solvant de manière progressive dans le solvant contenant le polymère dissous, avec un débit optimisé et d'appliquer à l'ensemble, un taux de cisaillement également optimisé en fonction de la taille de particules souhaitée.

Généralement, le solvant et le non solvant sont des fluides qui présentent une miscibilité sur une certaine gamme de concentrations seulement. En effet, comme expliqué précédemment, il est préférable que le non solvant puisse interagir avec les molécules de solvant et/ou de polymère pour provoquer la précipitation et donc, soit au moins légèrement compatible (miscible) avec le solvant à faible concentration (donc, au début de son ajout dans la solution de polymère). Par ailleurs, solvant et non solvant sont souvent des liquides ayant une structure chimique fort différente (pour être respectivement compatible et incompatible avec le polymère) et de ce fait, leur miscibilité est rarement totale. Aussi, généralement, au cours d'une introduction progressive de non solvant dans la solution de polymère, on assiste d'abord à une séparation de phases c.à.d. qu'à un moment donné, on passe d'un milieu monophasique constitué d'une phase riche en solvant contenant le polymère dissous et un peu de non solvant, à un milieu biphasique constitué d'une part, d'une phase continue riche en solvant dans laquelle le polymère est dissous et d'autre part, d'une phase dispersée constituée de gouttes riches en non solvant. Ensuite, après ajout d'une quantité donnée de non solvant (déterminée par le diagramme de phases entre solvant et non solvant), on assiste généralement à une inversion de phases, c.à.d. que la phase continue (majoritaire) devient alors la phase riche en non solvant et que la phase dispersée est alors constituée de gouttes de phase riche en solvant contenant le polymère dissous.

Avec certains polymères tels que les polymères halogénés et le PVC en particulier (et tout particulièrement en utilisant respectivement la MEK et l'eau comme solvant et non solvant), la demanderesse a constaté que bien que la précipitation du polymère démarre avant cette inversion de phases, la morphologie des particules de polymère obtenues est en fait essentiellement indépendante des étapes antérieures à cette inversion et est par contre principalement dépendante des conditions opératoires pendant et après l'inversion de phases.

Un événement important dans le procédé selon l'invention est donc l'inversion de phases. Selon une variante préférée de la présente invention, la

- 5 -

composition à l'inversion de phases est approchée par ajout de non solvant sous forme liquide. En effet, l'injection de vapeur n'a en fait une influence positive sur la morphologie des particules de polymères que pendant ou après l'inversion de phases et il est donc inutile que le non solvant soit sous forme de vapeur avant ce stade. Selon cette variante, le non solvant est initialement introduit dans le milieu de précipitation sous forme liquide uniquement et ce en une quantité (Q') non nulle mais inférieure à la quantité (Q) requise pour provoquer l'inversion de phases, et il est par la suite introduit dans le milieu de précipitation au moins partiellement sous forme de vapeur. La quantité (Q), qui dépend de la nature du solvant et du non solvant, de la température, de la pression et dans certains cas, de la quantité de polymère dissous, se détermine aisément de manière expérimentale. Il suffit d'introduire progressivement du non solvant sous forme liquide dans la solution jusqu'à observation de l'inversion de phases (aisément identifiable pour l'homme du métier) et de mesurer la quantité de non solvant ajoutée à ce moment là, qui est la quantité Q. De bons résultats ont été obtenus avec une quantité Q' supérieure ou égale à 50% (en volume) de la quantité Q, voire supérieure ou égale à 70%, voire même à 90%. A noter que par « milieu de précipitation », on entend désigner le milieu dans lequel le polymère précipite et qui contient au départ uniquement le polymère et le solvant, et par la suite, au fur et à mesure de leur introduction, les agents dispersants, le non solvant, les additifs...

Selon l'invention, la précipitation doit avoir lieu en présence de deux agents dispersants différents et de manière préférée, le moment d'introduction des ces agents dispersants est optimisé en fonction du déroulement de la précipitation. Par « agent dispersant », on entend désigner une substance qui favorise la dispersion d'une phase discrète (qui peut être formée soit de gouttelettes de liquide, soit de particules solides) dans une autre phase, continue. Cette substance agit généralement à l'interface entre les deux phases et elle prévient l'agglomération de la phase discrète (c.à.d. qu'elle favorise l'obtention d'une dispersion fine et régulière).

Ainsi, dans une variante avantageuse du procédé selon l'invention, l'agent de dispersion ayant l'affinité la plus élevée vis-à-vis du non solvant (I) est principalement ajouté au milieu de précipitation avant l'inversion de phases de manière à être présent durant cette dernière. Par « principalement », on entend en une fraction pondérale majoritaire (par rapport à la quantité totale de l'agent dispersant (I) ajoutée durant le procédé), c.à.d. supérieure à 50%, mais qui peut être supérieure ou égale à 70%, voire à 90% en poids. De manière particulièrement

- 6 -

préférée, la totalité de l'agent dispersant (I) sera ajoutée au milieu de précipitation avant l'inversion de phases.

De même, selon une autre variante avantageuse du procédé selon l'invention, l'agent dispersant ayant l'affinité la plus élevée vis-à-vis du solvant est principalement ajouté au milieu de précipitation après l'inversion de phases, le
5 terme « principalement » étant défini comme précédemment. La demanderesse a en effet constaté que le fait qu'il soit présent en des quantités trop importantes avant et lors de l'inversion de phases augmentait la porosité (et donc, dégradait le PSA) des particules de polymère.

10 Le fait d'optimiser la nature et le moment d'introduction des agents dispersants permet d'optimiser la morphologie des particules et donc d'obtenir une poudre compacte de petites particules

De bons résultats ont été obtenus en ajoutant la totalité de l'agent dispersant (I) et une fraction pondérale minoritaire (par exemple supérieure ou égale à 10%,
15 voire à 15% ou mieux, à 20%, mais inférieure à 50%, voire à 40% ou mieux, à 30%) de l'agent dispersant (II) après dissolution du polymère et avant ajout du non solvant, et le reste de l'agent dispersant (II) après inversion de phases.

L'agent dispersant (I) décrit ci-dessus est généralement utilisé en une quantité au moins égale à celle de l'agent dispersant (II), voire supérieure à celle-ci
20 d'un facteur supérieur ou égal à 2, voire à 3. La teneur en agent dispersant (I) est généralement supérieure ou égale à 0.01% en poids par rapport au poids de polymère, de préférence supérieure ou égale à 0.05%, ou mieux, supérieure ou égale à 0.1%. La teneur en agent dispersant (I) est généralement inférieure ou égale à 5%, voire 2%, ou mieux, 1%.

25 Les agents dispersants utilisés dans le procédé selon l'invention peuvent être de nature quelconque. Toutefois, en particulier lorsque le non solvant est l'eau, les agents dispersants sont avantageusement choisis parmi les éthers de cellulose et les alcools polyvinyliques. Dans le cadre de cette variante de l'invention, on entend désigner par « eau », un milieu aqueux ayant une teneur pondérale majoritaire
30 (donc contenant plus de 50% en poids, voire plus de 60% et de préférence, plus de 70% en poids) en eau. Il s'agit avantageusement d'eau pure ou d'eau contenant une quantité minoritaire (en poids) de solvant. Parmi les éthers de cellulose, les méthyl-celluloses substituées et en particulier, celles substituées par des groupements hydroxypropyl, donnent de bons résultats. Toutefois, de
35 meilleurs résultats sont généralement obtenus avec les alcools polyvinyliques (POVAL). Dans ce cas, les agents dispersants (I) et (II) présentent des taux

- 7 -

d'hydrolyse (TH, mesuré en hydrolysant les groupes acétates par une base (NaOH) et en effectuant un dosage de la base qui n'a pas réagi au moyen d'un acide (HCl)) différents, l'agent dispersant (I) ayant un TH supérieur à celui de l'agent dispersant (II). De bons résultats ont été obtenus lorsque l'agent dispersant (I) présente un TH
5 supérieur ou égal à 65%, voire à 67% ou même, à 70%, mais inférieur ou égal à 90%, voire à 85%, ou mieux à 80%. De bons résultats ont également été obtenus lorsque l'agent dispersant (II) présente un TH inférieur ou égal à 60%, voire à 55%. Des résultats particulièrement avantageux sont obtenus lorsqu'à la fois les agents dispersants (I) et (II) présentent des TH contenus dans les fourchettes
10 précitées.

Un autre paramètre important lors du choix des agents dispersants en général, et des POVAL en particulier, est leur viscosité en solution aqueuse. Ainsi, la viscosité d'une solution à 4% d'agent dispersant à 20°C (exprimée en mPa.s) est :

- 15 - pour l'agent dispersant I, avantageusement de 1 à 300, voire de 1.5 à 250, ou mieux : de 2 à 200
- pour l'agent dispersant II, avantageusement de 1 à 20000, voire de 1.5 à 10000, ou mieux : de 2 à 5000.

Généralement, lorsque la précipitation est terminée, on est en présence d'une
20 suspension de particules de polymère dans un milieu riche en non solvant. La proportion pondérale de particules solides dans cette suspension peut être supérieure ou égale à 10%, voire à 20% et même, à 30% sans qu'il n'y ait agglomération desdites particules, la présence des agents dispersants étant bénéfique de ce point de vue. Toutefois, cette proportion ne dépasse
25 avantageusement pas 80%, voire 65%, ou mieux : 50%.

Les particules de polymère contenues dans la suspension sont recueillies par tout moyen adéquat : thermique (évaporation du solvant, éventuellement par distillation azéotropique : voir ci-dessus), mécanique (filtration, centrifugation...) ou mixte (atomisation par exemple). Dans le cas des polymères sensibles à la
30 température (tel que le PVDC par exemple), on préférera les méthodes mécaniques. Les particules recueillies peuvent alors être rincées, séchées, traitées par tout moyen connu avant stockage, commercialisation et/ou mise en oeuvre.

La solution de polymère à laquelle s'applique la présente invention peut être obtenue par tout moyen approprié. Toutefois, la dissolution du polymère dans le
35 solvant s'effectue généralement sous une pression au moins égale à la pression atmosphérique, voire au moins égale à 1.5 bars. Avantageusement, cette pression

n'excède pas 10 bars, de préférence 5 bars.

La température de dissolution est généralement d'au moins 75°C, voire 100°C ; elle n'excède généralement pas 125°C, voire 110°C.

Lors de cette dissolution, il peut s'avérer avantageux de travailler sous
5 atmosphère inerte, par exemple sous azote, pour éviter tout risque d'explosion et de dégradation du solvant et/ou du non solvant.

Après ou durant la dissolution du polymère, mais avant la précipitation, on peut ajouter à la solution, un ou plusieurs additifs. Par "additif" selon cette variante
10 de l'invention, on entend désigner tout composé organique ou inorganique non présent dans les matières plastiques d'origine, ou présent dans une quantité inférieure à celle désirée. A titre d'additifs inorganiques, on peut citer les pigments inorganiques, le noir de carbone, les poudres métalliques, les nanoparticules de natures diverses ... A titre d'additifs organiques, on peut citer les pigments organiques, les stabilisants, les oligomères, plastifiants ...

15 Le procédé selon la présente invention peut être intégré à tout procédé impliquant la récupération d'un polymère à partir d'une solution. En particulier, il peut faire partie d'un procédé de recyclage d'articles à base de polymère(s). Ainsi, la présente invention concerne également un procédé de recyclage d'au moins un article à base d'au moins un polymère, selon lequel

- 20 a) si nécessaire, on déchiquette l'article en des fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm
b) on met l'article ou les fragments d'article en contact avec un solvant capable de dissoudre le polymère
c) on récupère le polymère en solution en utilisant le procédé décrit ci-dessus.

25 Les articles dont il est question peuvent être des solides de toute forme (feuille, plaque, tube...), mono- ou multicouche ; ils peuvent inclure plusieurs polymères (dont alors généralement un seul sera dissous sélectivement, bien que l'article puisse également servir à la fabrication d'un alliage) et également, des matières non polymériques (renforts, fixations...) qui seront alors éliminées avant
30 traitement de la solution par le procédé décrit ci avant.

A noter que dans le cas des articles à base de plusieurs polymères, il peut s'avérer intéressant d'éliminer l'autre (ou un des autres) polymère(s) avant mise en solution du polymère que l'on désire récupérer. Ainsi par exemple, si le solvant choisi est susceptible de dissoudre plusieurs des polymères de l'article, il peut
35 s'avérer intéressant de d'abord éliminer le polymère gênant, par exemple au moyen d'un autre solvant, qui ne dissout pas le polymère à récupérer. A noter que

- 9 -

lorsqu'un des polymères est semi cristallin, sa solubilité peut être diminuée par recuit (c.à.d. un séjour à une température et pendant une durée adaptée pour obtenir une cristallisation maximale). Un exemple de tels polymères sont le PVC (polymère amorphe) et le PVDC (polymère semi cristallin). Ainsi par exemple, un
5 traitement de recuit (durant 1h à 70°C ou 2 jours à 40°C par exemple) sur un complexe PVC/PVDC permet de rendre ce dernier insoluble dans la MEK à 50°C et donc, de dissoudre sélectivement le PVC dans la MEK à 50°C (voire même à 75°C) et d'appliquer le procédé tel que décrit ci-dessus à la solution obtenue. A noter également que la composition du solvant peut être adaptée pour dissoudre
10 sélectivement certains polymères d'une structure.

Dans le procédé de recyclage décrit ci-dessus, les conditions de solubilisation (pression, température, agitation...) du polymère et de séparation éventuelle des éléments non polymériques ou à base d'un polymère gênant avant
précipitation (par filtration, mise en solution préalable...), seront optimisées par
15 tout moyen connu de l'homme du métier. Un enseignement utile à cet effet figure dans les demandes EP 945481, WO 01/23463 et WO 01/70865 au nom de SOLVAY, et est incorporé par référence dans la présente demande.

Un avantage important d'un tel procédé de recyclage est qu'il peut fonctionner en boucle fermée (soit en continu, soit par batch, mais avec
20 recirculation quasi-totale de la phase liquide, à l'exception des pertes notamment par adsorption sur les particules de polymère obtenues), sans générer de rejets. En effet, le milieu liquide obtenu après précipitation et séparation des particules de polymère et qui est principalement constitué de non solvant (contenant généralement les agents dispersants) peut être recyclé éventuellement moyennant
25 un traitement adéquat. Ce traitement peut consister en une ou plusieurs distillations, floculations (pour éliminer et/ou récupérer les agents dispersants, décantations, lavages...et en des combinaisons de ces traitements. De même, lorsque le solvant a été éliminé du milieu de précipitation par distillation azéotropique avec le non solvant, les vapeurs résultant de cette distillation
30 peuvent être condensées et constituer une phase liquide qui peut être traitée comme décrit ci avant. De préférence, ce traitement inclut au moins une décantation et dans ce cas, il est avantageux que ladite décantation se déroule au moins partiellement en présence d'un agent de séparation de phases. Ainsi, dans le cas ou plusieurs décantations ont lieu (en parallèle ou en série), il est
35 avantageux qu'au moins l'une d'entre elles ait lieu en présence d'un agent dispersant.

- 10 -

Un tel procédé de recyclage a été appliqué avec succès à des articles comprenant du PVC.

Exemples de référence R1, R2 et R3 (non conformes à l'invention) et exemples 4 à 9 (conformes à l'invention)

5 On a préparé (en 1 heure, à 75°C, sous pression atmosphérique et avec un agitateur hélicoïdal tournant à 250 tours/min) une solution à 11% en poids de PVC plastifié avec du DOP (PVC de Kw 71 avec 25% en poids de DOP) dans de la MEK.

- 10 On a prélevé plusieurs fractions de cette solution qui ont été soumises à précipitation dans les conditions suivantes :
- 3500 g de solution ont été chauffés à 75°C
 - l'agitation a alors été enclenchée et portée à 1000 tours/minutes et 2,6 kg de vapeur ont été introduits pendant 40 minutes de manière à évaporer le solvant et provoquer la précipitation du compound de PVC
 - 15 - le solvant a été récupéré par condensation pour réutilisation
 - le compound de PVC en suspension dans de l'eau a été filtré sur un filtre métallique de 125 µm et a ensuite été séché en étuve sous vide (0.2 bara) à 80°C pendant 5 heures.
 - la poudre de compound de PVC précipité a alors été tamisée sur un tamis de 20 1 mm.

25 Les agents dispersants testés sont le POVAL® L9 (agent dispersant I ; alcool polyvinylique de TH = 71%) et le POVAL® LM10HD (agent dispersant II ; alcool polyvinylique de TH = 40%). Ceux-ci ont été utilisés de diverses manières (concentration et moment d'introduction) détaillées dans le tableau ci-dessous.

30 Le résultat de ces essais figure également dans ce tableau qui reprend la concentration finale en PVC de la suspension (en % poids par rapport au poids total de la suspension), la nature, quantité et le mode d'introduction des agents dispersants, le PSA (en g/cm³) et le diamètre moyen (en µm) des particules obtenues, ainsi que le rapport de ces 2 paramètres, qui constitue un indice de la qualité des particules de polymère obtenues.

- 11 -

Exemple n°	[PVC] _{suspension} (% poids)	POVAL ® L9 direct (% poids)	POVAL®LM10HD direct (% poids)	POVAL®LM10HD différé (% poids)	PSA (g/cm ³)	Diamètre moyen (d) (µm)	PSA/d
R1	11	0.3	-	-	580	390	1.48
R2	11	-	0.3	-	450	310	1.45
R3	18	0.3	-	-	620	510	1.22
4	11	0.3	0.1	-	460	275	1.67
5	11	0.3	0.3	-	410	250	1.64
6	11	0.3	-	0.3	520	285	1.82
7	11	0.3	0.05	0.25	505	260	1.94
8	11	0.3	0.02	0.28	480	270	1.78
9	18	0.3	0.05	-	630	320	1.97

Direct = introduction lors de la mise en solution
Différé = introduction après l'inversion de phases

- 12 -

REVENDICATIONS

1 - Procédé de récupération d'au moins un polymère en solution dans un solvant par précipitation au moyen d'un fluide non solvant, caractérisé en ce que la précipitation a lieu dans un milieu de précipitation comprenant deux agents
5 dispersants dont un (agent dispersant (I)) a une affinité plus grande pour le non solvant et l'autre (agent dispersant (II)), une affinité plus grande pour le solvant.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère est le PVC.

3 - Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes, selon
10 lequel :

- le non solvant est introduit progressivement dans le milieu de précipitation et au cours de cette introduction, on assiste d'abord à une séparation de phases (en une phase continue riche en solvant dans laquelle le polymère est dissous et en une phase dispersée constituée de gouttes riches en non solvant) ; et ensuite, à
15 une inversion de phases (la phase continue devenant alors la phase riche en non solvant et la phase dispersée, celle riche en solvant contenant le polymère dissous)
- le non solvant est initialement introduit dans le milieu de précipitation sous forme liquide uniquement et ce en une quantité (Q') non nulle mais inférieure à
20 la quantité (Q) requise pour provoquer l'inversion de phases, et il est par la suite introduit dans le milieu de précipitation au moins partiellement sous forme de vapeur.

4 - Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent dispersant (I) est principalement ajouté au milieu de
25 précipitation avant l'inversion de phases.

5 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent dispersant (II) est principalement ajouté au milieu de précipitation après l'inversion de phases.

6 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la
30 totalité de l'agent dispersant (I) et une fraction pondérale minoritaire (inférieure à

- 13 -

50%) de l'agent dispersant (II) sont introduits dans le milieu de précipitation avant ajout du non solvant, et en ce que le reste de l'agent dispersant (II) est introduit dans le milieu de précipitation après inversion de phases.

5 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le non solvant est l'eau et en ce que les agents dispersants sont choisis parmi les éthers de cellulose et les alcools polyvinyliques.

10 8 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les agents dispersants sont des alcools polyvinyliques à taux d'hydrolyse différents, l'agent dispersant (I) ayant un taux d'hydrolyse (TH) supérieur à celui de l'agent dispersant (II).

9 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent dispersant (I) a un TH de 65 à 90% et en ce que le l'agent dispersant (II) a un TH inférieur ou égal à 60%.

15 10 - Procédé de recyclage d'au moins un article à base d'au moins un polymère, selon lequel

- a) si nécessaire, on déchiquette l'article en des fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm
- b) on met l'article ou les fragments d'article en contact avec un solvant capable de dissoudre le polymère
- 20 c) on récupère le polymère en solution en utilisant un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/051480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J11/08 C08J3/16
//C08L27:06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/70865 A (VANDENHENDE BERNARD ; SOLVAY (BE); DUMONT JEAN PHILIPPE (BE)) 27 September 2001 (2001-09-27) cited in the application claims 1,2,5	1-10
A	FR 2 337 164 A (SOLVAY) 29 July 1977 (1977-07-29) claims 1,3	1-10
A	EP 0 644 230 A (VAW VER ALUMINIUM WERKE AG) 22 March 1995 (1995-03-22) claims 1,9	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2004

Date of mailing of the international search report

05/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lartigue, M-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP2004/051480

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0170865	A	27-09-2001	FR 2806731 A1	28-09-2001
			AU 6209901 A	03-10-2001
			BR 0109449 A	24-06-2003
			CA 2403811 A1	27-09-2001
			CN 1430640 T	16-07-2003
			WO 0170865 A1	27-09-2001
			EP 1268628 A1	02-01-2003
			HU 0300538 A2	29-09-2003
			JP 2003528191 T	24-09-2003
			PL 358254 A1	09-08-2004
			US 2003119925 A1	26-06-2003
FR 2337164	A	29-07-1977	FR 2337164 A1	29-07-1977
EP 0644230	A	22-03-1995	AT 168709 T	15-08-1998
			DE 59308809 D1	27-08-1998
			EP 0644230 A1	22-03-1995

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J11/08 C08J3/16
//C08L27:06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 01/70865 A (VANDENHENDE BERNARD ; SOLVAY (BE); DUMONT JEAN PHILIPPE (BE)) 27 septembre 2001 (2001-09-27) cité dans la demande revendications 1,2,5	1-10
A	FR 2 337 164 A (SOLVAY) 29 juillet 1977 (1977-07-29) revendications 1,3	1-10
A	EP 0 644 230 A (VAW VER ALUMINIUM WERKE AG) 22 mars 1995 (1995-03-22) revendications 1,9	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 octobre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/11/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lartigue, M-L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/EP2004/051480

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0170865	A	27-09-2001	FR 2806731 A1	28-09-2001
			AU 6209901 A	03-10-2001
			BR 0109449 A	24-06-2003
			CA 2403811 A1	27-09-2001
			CN 1430640 T	16-07-2003
			WO 0170865 A1	27-09-2001
			EP 1268628 A1	02-01-2003
			HU 0300538 A2	29-09-2003
			JP 2003528191 T	24-09-2003
			PL 358254 A1	09-08-2004
			US 2003119925 A1	26-06-2003
FR 2337164	A	29-07-1977	FR 2337164 A1	29-07-1977
EP 0644230	A	22-03-1995	AT 168709 T	15-08-1998
			DE 59308809 D1	27-08-1998
			EP 0644230 A1	22-03-1995

Process for recovering a polymer in solution

The present invention relates to a process for recovering a polymer in solution.

Polymers are widely used in a variety of forms, primarily in the solid state. Frequently, however, at a given moment in their existence they are in solution in a solvent, from which they must then be extracted. Polymer solutions are encountered, for example, at the end of certain ("solution") polymerization processes, in the course of certain recycling processes, during the cleaning of certain plants for manufacturing polymer-based articles or paints, etc. These polymers in solution are generally recovered by precipitation with a non-solvent. In order to obtain a polymer in a finely divided form and with a particle size which is as fine and regular as possible it is known to perform the said precipitation in the presence of a dispersant.

Thus patent application WO 01/70865 in the name of Solvay describes a process for recycling a plastic by dissolution and precipitation in the presence of a dispersant which is a surfactant such as bentonite, polyvinyl alcohol, cellulose ethers, etc.

The applicant has nevertheless found that some of these dispersants had an adverse effect on the ASG (apparent specific gravity) of the polymer particles obtained and in fact endowed them with a porous character. Moreover, the effect of some of these dispersants may be greatly reduced in the presence of plasticizer. The applicant then found that, surprisingly, by employing at least two dispersants differing in their degree of affinity (i.e. solubility and/or miscibility) with respect to the non-solvent and to the solvent made it possible to lessen these phenomena and to obtain particles exhibiting a high ASG/size ratio. Another surprising advantage of employing a binary dispersant system is that it allows solutions with a relatively high polymer concentration to be treated and also makes it possible to reduce the quantities (rates) of non-solvent that have to be added in order to prevent the particles of precipitated polymer from agglomerating.

The present invention accordingly provides a process for recovering at least one polymer in solution in a solvent by precipitation by means of a non-solvent fluid, whereby the precipitation takes place in a precipitation

medium comprising two dispersants of which one (dispersant (I)) has a greater affinity for the non-solvent and the other (dispersant (II)) has a greater affinity for the solvent.

5 The polymer whose recovery is targeted by the process according to the present invention may be of any kind. It may be a thermoplastic resin or an elastomer, but in any case is a resin that can be dissolved in a solvent and which therefore contains little or no crosslinking. It may be an unused (or virgin) resin, which has not undergone any melt-forming except for possible granulation, or a used resin (production waste or recycled resin). It may be an apolar polymer, 10 such as a polyolefin and, in particular, an ethylene polymer (PE) or a propylene polymer (PP). It may also be a polar polymer such as a halogenated polymer and, in particular, a vinyl chloride polymer (PVC), a vinylidene chloride polymer (PVDC) or a vinylidene fluoride polymer (PVDF), etc.; or an EVOH polymer (a copolymer of ethylene and vinyl alcohol). It may also be a mixture 15 of at least two such polymers of the same kind or of different kind. Good results have been obtained with polar polymers, particularly halogenated polar polymers, and very particularly with PVC. By PVC is meant any homopolymer or copolymer containing at least 50 % by weight of vinyl chloride.

The polymer dissolved in the solvent may include one or more customary 20 additives such as plasticizer(s), stabilizer(s), filler(s), pigment(s), etc. The term "compound" is generally used for this type of mixture based on polymer(s) and additive(s). One advantage of the process according to the invention is that it allows these additives to be recovered, i.e. to be coprecipitated with the polymer. Thus, for example, where the polymer is PVC, it may be plasticized PVC 25 containing one or more plasticizers generally at a level of 75 % or less, or even 70 % or less, or even 65 % or less. PVC plasticizers are generally organic esters such as phthalates, adipates, trimellitates, etc., with the greatest use being made of phthalates and, in particular, DOP (dioctyl phthalate). The process according to the invention gives good results in the case of plasticized polymers (and 30 plasticized PVC in particular).

The solvent (substance able to dissolve the polymer) is preferably selected from liquids having a solubility parameter (of which a definition and experimental values appear in "Properties of Polymers", D.W. Van Krevelen, 1990 edition, pp. 200-202, and in "Polymer Handbook", J. Brandrup and 35 E.H. Immergut, editors, second edition, p. IV-337 to IV-359 close to that of the polymer to be dissolved and/or having strong interactions with said polymer

(hydrogen bonding for instance). The term "close to" generally means "not differing by more than 6 units". The solvent is generally an organic solvent, preferably a polar solvent such as MEK (methyl ethyl ketone), which gives good results with a large number of polymers and, in particular, with halogenated polymers such as PVC. The non-solvent for its part is preferably selected so as to have a solubility parameter which is different from that of the polymer to be dissolved and having no strong interactions with said polymer. The term "different" generally means "differing by more than 6 units". It will be appreciated that the terms solvent and non-solvent refer not only to simple substances but also to mixtures of substances. Inorganic liquids are highly suitable non-solvents, with water being generally the preferred non-solvent (in the case of polymers which are not water-soluble, obviously) in view of the environmental and economic concerns generally involved in industrial processes. Moreover, water has the advantage of forming an azeotrope with certain polar solvents such as MEK, which makes it easier to remove the solvent by azeotropic distillation.

The solutions that can be treated by the process according to the present invention have a polymer concentration such that their viscosity does not interfere with the proper progress of the process (in particular it is necessary for the non-solvent to be able to be gradually mixed and/or dispersed in the precipitation medium in order for the two to be able to interact and for the precipitation to be able to take place effectively). The presence of dispersants in the precipitation medium makes it possible generally to work with more concentrated polymer solutions (or, more generally, with a higher concentration of compound). Thus it is possible to work with polymer (compound) contents greater than or equal to 100 g per litre of solvent, possibly 200 g/l and sometimes even 300 g/l. However, this content generally does not exceed 500 g/l, or even 400 g/l.

According to the invention a non-solvent fluid is added to the polymer solution, in a quantity sufficient to bring about complete precipitation of the polymer in particle form. It is not detrimental for the non-solvent injected possibly to contain a minority fraction (in weight) of solvent; this is of interest in so far as (as will be set out below for the recycling processes in particular) a possible downstream step of the process may specifically provide such a source of non-solvent, which can therefore be reused without specific purification.

In the process according to the invention, the morphology of the polymer

particles obtained will also be a function of the conditions attached to the addition of the non-solvent : (flow) rate of addition, stirring, pressure, temperature, etc. One way of reducing the size of the polymer particles is to add the non-solvent gradually to the solvent containing the dissolved polymer, with
5 an optimized rate, and to subject the mixture to a shear rate which is likewise optimized as a function of the desired particle size.

Generally speaking, the solvent and the non-solvent are fluids which exhibit miscibility over a certain concentration range only. Indeed, as explained above, it is preferable for the non-solvent to be able to interact with the
10 molecules of solvent and/or of polymer in order to bring about the precipitation and therefore for it to be at least slightly compatible (miscible) with the solvent at low concentration (hence at the start of its addition to the polymer solution). Moreover, solvent and non-solvent are often liquids having a very different chemical structure (so as to be compatible and incompatible, respectively, with
15 the polymer) and, consequently, their miscibility is rarely total. Also, in general, in the course of gradual introduction of non-solvent to the polymer solution, there occurs first of all a phase separation - that is, at a given moment, there is transition from a single-phase medium consisting of a solvent-rich phase containing the dissolved polymer and a small amount of non-solvent to a two-
20 phase medium consisting on the one hand of a solvent-rich continuous phase in which the polymer is dissolved and on the other hand of a disperse phase consisting of droplets rich in non-solvent. Subsequently, following the addition of a given quantity of non-solvent (determined by the phase diagram between solvent and non-solvent), there is generally a phase inversion - that is, the
25 continuous (majority) phase then becomes the phase rich in non-solvent, and the disperse phase then consists of droplets of solvent-rich phase containing the dissolved polymer.

With certain polymers such as halogenated polymers and PVC in particular (and more particularly using, respectively, MEK and water as solvent and
30 non-solvent) the applicant has found that, although the precipitation of the polymer begins with this phase inversion, the morphology of the polymer particles obtained is in fact essentially independent of the steps prior to this inversion and is in contrast primarily dependent on the operating conditions during and after the phase inversion.

35 An important event in the process according to the invention is therefore the phase inversion. According to one preferred version of the present invention

the composition at phase inversion is approached by addition of non-solvent in liquid form. This is because the injection of vapour only in fact has a positive effect on the morphology of the polymer particles during or after the phase inversion, and it is therefore not useful for the non-solvent to be in vapour form before that stage. According to this version the non-solvent is initially introduced into the precipitation medium in liquid form only and in a quantity (Q') which is not zero but is less than the quantity (Q) required to bring about the phase inversion, and is subsequently introduced into the precipitation medium at least partly in vapour form. The quantity (Q), which depends on the nature of the solvent and non-solvent, on the temperature, on the pressure and, in certain cases, on the quantity of dissolved polymer is easily determined experimentally. All that need be done is to gradually introduce the non-solvent in liquid form into the solution until phase inversion is observed (which is readily identifiable for the person skilled in the art) and to measure the quantity of non-solvent added at this point, which is the quantity Q . Good results have been obtained with a quantity Q' of greater than or equal to 50 % (by volume) of the quantity Q , or greater than or equal to 70 %, or even to 90 %. It should be noted that the term "precipitation medium" refers to the medium in which the polymer precipitates and which to start with contains solely the polymer and the solvent and, subsequently, as they are introduced, the dispersants, the non-solvent, the additives, etc.

According to the invention precipitation must take place in the presence of two different dispersants and, preferably, the time of introduction of these dispersants is optimized as a function of the progress of the precipitation. A dispersant is a substance which promotes the dispersion of a discrete phase (which may be formed either of liquid droplets or of solid particles) in another phase, the continuous phase. The said substance generally acts at the interface between the two phases and it prevents the agglomeration of the discrete phase (in other words, it promotes the production of a fine and regular dispersion).

Thus in one advantageous version of the process according to the invention the dispersant having the higher affinity for the non-solvent (I) is primarily added to the precipitation medium before the phase inversion, so as to be present during the said inversion. By "primarily" is meant in a majority weight fraction (relative to the total quantity of the dispersant (I) added during the process), i.e. greater than 50 %, but which may be greater than or equal to 70 % or even 90 % by weight. With particular preference the entirety of the dispersant (I) will be

added to the precipitation medium before the phase inversion.

Similarly, according to another advantageous version of the process according to the invention, the dispersant having the higher affinity for the solvent is primarily added to the precipitation medium after the phase inversion, 5 the term "primarily" being defined as before. This because the applicant has found that the fact that it is present in excessive quantities before and during the phase inversion increased the porosity (and hence impaired the ASG) of the polymer particles.

Optimizing the nature and the time of introduction of the dispersants 10 makes it possible to optimize the morphology of the particles and hence to obtain a compact powder of small particles.

Good results have been obtained by adding the entirety of the dispersant (I) and a minority weight fraction (for example greater than or equal to 10 % or even 15 % or better still 20 %, but less than 50 % or even 40 % or better still 15 30 %) of the dispersant (II) after the polymer has dissolved and before the non-solvent is added, and the remainder of the dispersant (II) after phase inversion.

The dispersant (I) described above is generally used in a quantity which is at least equal to that of the dispersant (II) or even greater than the quantity of the 20 dispersant (II) by a factor greater than or equal to 2 or even 3. The amount of dispersant (I) is generally greater than or equal to 0.01 % by weight relative to the weight of polymer, preferably greater than or equal to 0.05 % or better still greater than or equal to 0.1 %. The amount of dispersant (I) is generally less than or equal to 5 % or even 2 % or better still 1 %.

25 The dispersants used in the process according to the invention may be of any kind whatsoever. However, especially when the non-solvent is water, the dispersants are advantageously selected from cellulose ethers and polyvinyl alcohols. In the frame of the present invention, "water" in fact designates an aqueous medium having a majority weight fraction of water (hence, containing 30 more than 50 %, even more than 60 % and preferably, more than 70 % in weight of water). It is preferably pure water or water containing a minority weight fraction of solvent. Among cellulose ethers, substituted methylcelluloses and, in particular, those substituted by hydroxypropyl groups give good results. However, better results are generally obtained with polyvinyl alcohols 35 (POVAL). In this case the dispersants (I) and (II) have degrees of hydrolysis (DH, measured by hydrolysing the acetate groups with a base (NaOH) and by

titrating the unreacted base with an acid (HCl) which are different, the dispersant (I) having a DH greater than that of the dispersant (II). Good results have been obtained when the dispersant (I) has a DH greater than or equal to 65 %, or 67 % or even 70 %, but less than or equal to 90 % or even 85 % or better still 80 %. Good results have likewise been obtained when the dispersant (II) has a DH less than or equal to 60 % or even 55 %. Particularly advantageous results are obtained when the dispersants (I) and (II) both have DHs contained within the aforementioned ranges.

Another important parameter when selecting dispersants in general and POVAL in particular is their viscosity in aqueous solution. Accordingly the viscosity of a 4 % solution of dispersant at 20°C (expressed in mPa.s) is :

- for dispersant (I), advantageously from 1 to 300, or even from 1.5 to 250, or better still from 2 to 200;
- for dispersant (II), advantageously from 1 to 20 000, or even from 1.5 to 10 000, or better still from 2 to 5000.

Generally, when precipitation is at an end, the product present comprises a suspension of polymer particles in a medium which is rich in non-solvent. The weight proportion of solid particles in this suspension may be greater than or equal to 10 % or even 20 % or even 30 % without any agglomeration of the said particles, the presence of dispersants being beneficial from this viewpoint. However, this proportion does not exceed advantageously 80 % or even 65 % or better still 50 %.

The polymer particles present in the suspension are collected by any appropriate means : thermal (evaporation of the solvent, optionally by azeotropic distillation : see above), mechanical (filtration, centrifugation, etc.) or a hybrid form (atomization, for example). In the case of temperature-sensitive polymers (such as PVDC, for example) preference will be given to mechanical methods. The particles collected may then be washed, dried and treated by any known means prior to storage, sale and/or use.

The polymer solution to which the present invention is applied may be obtained by any suitable means. However, the dissolving of the polymer in the solvent takes place generally under a pressure at least equal to atmospheric pressure or even at least equal to 1.5 bars. Advantageously this pressure does not exceed 10 bars, preferably 5 bars.

The dissolving temperature is generally at least 75°C or even 100°C; generally it does not exceed 125°C or even 110°C.

In the course of this dissolving it may prove to be advantageous to work in an inert atmosphere, under nitrogen for example, in order to avoid any risk of explosion or of degradation of the solvent and/or of the non-solvent.

During or after the dissolving of the polymer, but before precipitation, it is possible to add one or more additives to the solution. An additive for the purposes of this version of the invention is any organic or inorganic compound not present in the original plastics, or present in a quantity lower than that which is desired. Possible inorganic additives include inorganic pigments, carbon black, metal powders, nanoparticles of various kinds, etc. Possible organic additives include organic pigments, stabilizers, oligomers, plasticizers, etc.

The process according to the present invention can be integrated into any process involving the recovery of a polymer from a solution. In particular it may form part of a process for recycling articles based on polymer(s). The present invention accordingly likewise provides a process for recycling at least one article based on at least one polymer, whereby

- a) if necessary, the article is shredded into fragments with an average size of 1 cm to 50 cm
- b) the article or the fragments of article is or are contacted with a solvent capable of dissolving the polymer
- c) the polymer in solution is recovered using the process described above.

The articles in question may be single-layer or multi-layer solids of any form (sheet, plate, tube, etc.); they may include a number of polymers (only one of which, generally, will then be dissolved selectively, although the article may likewise serve for the manufacture of an alloy) and also non-polymeric materials (reinforcements, fixings, etc.) which will then be removed before the solution is treated by the process described above.

It should be noted that, in the case of articles based on a number of polymers, it may prove advantageous to remove the other (or one of the other) polymer(s) before dissolving the polymer it is desired to recover. Thus, for example, if the solvent selected is able to dissolve a number of the polymers in the article, it may prove advantageous first to eliminate the interfering polymer, for example by means of another solvent, which does not dissolve the polymer to be recovered. It should be noted that, when one of the polymers is semi-crystalline, its solubility may be lowered by an afterbake (that is, residence at a temperature and for a time suitable for obtaining maximum crystallization). An example of such polymers is given by PVC (an amorphous polymer) and PVDC

(a semi-crystalline polymer). Thus, for example, an afterbake treatment (lasting for 1 h at 70°C or for 2 days at 40°C, for example) on a PVC/PVDC complex makes it possible to render the complex insoluble in MEK at 50°C and hence to dissolve the PVC selectively in MEK at 50°C (or even at 75°C) and to apply the process as described above to the resulting solution. It should also be noted that the composition of the solvent may be adapted in order to dissolve certain polymers of a structure selectively.

In the recycling process described above the conditions (pressure, temperature, stirring, etc.) in which the polymer is dissolved and in which, optionally, non-polymeric elements or elements based on an interfering polymer are separated before precipitation (by filtration, prior dissolution, etc.) will be optimized by any means known to the person skilled in the art. Teaching useful for this purpose is given in Applications EP 945481, WO 01/23463 and WO 01/70865 in the name of Solvay, and is incorporated by reference into the present application.

A major advantage of such a recycling process is that it is able to function in a closed loop (either continuously or batchwise, but with quasi-total recirculation of the liquid phase, with the exception of losses due in particular to adsorption on the polymer particles obtained), without generating refuse. Indeed, the liquid medium obtained after precipitation and separation of the polymer particles, which consists primarily of non-solvent (generally containing the dispersants), may be recycled, where appropriate by means of appropriate treatment. This treatment may consist in one or more distillations, flocculations (in order to remove and/or recover the dispersants), decantations, washings, etc., and in combinations of these treatments. Similarly, when the solvent has been removed from the precipitation medium by azeotropic distillation with the non-solvent, the vapours resulting from this distillation may be condensed and may constitute a liquid phase which can be treated as described above. This treatment preferably includes at least one decantation and, in that case, it is advantageous for the said decantation to proceed at least partly in the presence of a phase separation agent. Thus where two or more decantations take place (in parallel or in series) it is advantageous for at least one of them to take place in the presence of a dispersant.

A recycling process of this kind has been successfully applied to articles containing PVC.

**Reference Examples R1, R2 and R3 (not in accordance with the invention)
and Examples 4 to 9 (in accordance with the invention)**

5 A solution containing 11 % by weight of PVC plasticized with DOP (PVC of Kw 71 with 25 % by weight of DOP) in MEK was prepared (in 1 hour at 75°C under atmospheric pressure and with a helical stirrer rotating at 250 revolutions/min).

A number of fractions of this solution were withdrawn, and were subjected to precipitation under the following conditions :

- 3500 g of solution were heated to 75°C
- 10 – stirring was then started and was increased to a speed of 1000 revolutions/minute, and 2.6 kg of vapour were introduced for 40 minutes in order to evaporate the solvent and to cause the PVC compound to precipitate
- the solvent was recovered by condensation for re-use
- 15 – the PVC compound in suspension in water was filtered on a 125 µm metal filter and then dried in an oven under vacuum (0.2 bara) at 80°C for 5 hours
- the powder of precipitated PVC compound was subsequently screened on a 1 mm sieve.

20 The dispersants tested are Poval® L9 (dispersant I; polyvinyl alcohol of DH = 71 %) and Poval® LM10HD (dispersant II; polyvinyl alcohol of DH = 40 %). These dispersants were used in various ways (in terms of concentration and time of introduction), which are detailed in the table below.

25 The result of these tests likewise features in this table, which reproduces the final concentration of PVC in the suspension (in weight % relative to the total weight of the suspension), the type, quantity and mode of introduction of the dispersants, the ASG (in g/cm³) and the average diameter (in µm) of the particles obtained, and also the ratio of these 2 parameters, which constitutes an index of the quality of the polymer particles obtained.

Example	[PVC] _{suspension} (weight %)	Poval® L9 direct (weight %)	Poval® LM10HD direct (weight %)	Poval® LM10HD differentiated (weight %)	ASG (g/cm ³)	Average diameter (d) (μm)	ASG/d
R1	11	0.3	-	-	580	390	1.48
R2	11	-	0.3	-	450	310	1.45
R3	18	0.3	-	-	620	510	1.22
4	11	0.3	0.1	-	460	275	1.67
5	11	0.3	0.3	-	410	250	1.64
6	11	0.3	-	0.3	520	285	1.82
7	11	0.3	0.05	0.25	505	260	1.94
8	11	0.3	0.02	0.28	480	270	1.78
9	18	0.3	0.05	-	630	320	1.97

Direct = introduction during dissolution

Differentiated = introduction after phase inversion

CLAIMS

1. Process for recovering at least one polymer in solution in a solvent by precipitation by means of a non-solvent fluid, characterized in that the precipitation takes place in a precipitation medium comprising two dispersants of which one (dispersant (I)) has a greater affinity for the non-solvent and the other (dispersant (II)) has a greater affinity for the solvent.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the polymer is PVC.

3. Process according to either of the preceding claims, whereby :

- 10 – the non-solvent is introduced gradually into the precipitation medium and, in the course of this introduction, there is first a phase separation (into a continuous phase rich in solvent, in which the polymer is dissolved, and into a disperse phase, consisting of droplets rich in non-solvent) and then there is a phase inversion (the continuous phase then becoming the phase rich in non-solvent, and the disperse phase becoming the phase rich in solvent containing the dissolved polymer)
- 15 – the non-solvent is initially introduced into the precipitation medium in liquid form only and in a quantity (Q') which is not zero but is less than the quantity (Q) required to bring about the phase inversion, and is subsequently introduced into the precipitation medium at least partly in vapour form.

4. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the dispersant (I) is primarily added to the precipitation medium before phase inversion.

5. Process according to the preceding claim, characterized in that the dispersant (II) is primarily added to the precipitation medium after phase inversion.

6. Process according to the preceding claim, characterized in that the entirety of the dispersant (I) and a minority weight fraction (less than 50%) of the dispersant (II) are introduced into the precipitation medium before the non-solvent is added and in that the remainder of the dispersant (II) is introduced

into the precipitation medium after phase inversion.

7. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the non-solvent is water and in that the dispersants are selected from cellulose ethers and polyvinyl alcohols.

5 8. Process according to the preceding claim, characterized in that the dispersants are polyvinyl alcohols having different degrees of hydrolysis, the dispersant (I) having a degree of hydrolysis (DH) greater than that of the dispersant (II).

10 9. Process according to the preceding claim, characterized in that the dispersant (I) has a DH of 65 % to 90 % and in that the dispersant (II) has a DH less than or equal to 60 %.

10. Process for recycling at least one article based on at least one polymer, whereby

15 a) if necessary, the article is shredded into fragments with an average size of 1 cm to 50 cm

b) the article or article fragments is or are contacted with a solvent able to dissolve the polymer

c) the polymer in solution is recovered using a process according to any one of the preceding claims.

ABSTRACT

Process for recovering a polymer in solution

Process for recovering at least one polymer in solution in a solvent by precipitation by means of a non-solvent fluid, whereby the precipitation takes place in a precipitation medium comprising two dispersants of which one [dispersant (I)] has a greater affinity for the non-solvent and the other [dispersant (II)] has a greater affinity for the solvent.

No figure.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

